

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053449

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C07C 57/07

C07C 51/50

C07C 67/62

C07C 69/54

(21)Application number : 05-197176

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 09.08.1993

(72)Inventor : HOSAKA HIROCHIKA
SEGI TORU**(54) METHOD FOR PREVENTING POLYMERIZATION OF (METH)ACRYLIC ACID OR (METH)ACRYLIC ACID ESTER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a method for preventing polymerization of (meth)acrylic acid or (meth)acrylic acid ester, excellent in preventing occurrence of a polymer in a device in producing (meth)acrylic acid or (meth)acrylic acid ester.

CONSTITUTION: The characteristic of this method for preventing polymerization of (meth)acrylic acid or (meth)acrylic acid ester comprises using phenothiazine, hydroquinone and molecular oxygen in producing (meth)acrylic acid or (meth)acrylic acid ester. In producing (meth)acrylic acid or (meth)acrylic acid ester, occurrence of a polymer in a device can be prevented, long-term continuous operation can be carried out and improvement in recovery ratio of product is attained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3684582

[Date of registration] 10.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (Meta) The acrylic acid characterized by sharing phenothiazin, hydroquinone, and molecular oxygen as a polymerization inhibitor in distillation of the system containing an acrylic acid or (meta) acrylic ester (meta), or (meta) the polymerization prevention approach of acrylic ester.

[Claim 2] The polymerization prevention approach of claim 1 which shares molecular oxygen in the range of 0.01 – 5 capacity % to the acrylic acid (meta) which exists in a distillation system, or (meta) the total amount of steams of acrylic ester while using phenothiazin and hydroquinone in 0.0002 – 0.4% of the weight of the range with sum density to the acrylic acid (meta) which exists in a distillation system, or (meta) all the volume of acrylic ester.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to an acrylic acid (meta) (an acrylic acid (meta) means an acrylic acid and a methacrylic acid here) or (meta) the polymerization prevention approach of acrylic ester. Furthermore, this invention relates to the acrylic acid (meta) which shares phenothiazin, hydroquinone, and molecular oxygen as a polymerization inhibitor, or (meta) the polymerization prevention approach of acrylic ester in detail in distillation of the system containing an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to set by the gaseous-phase catalytic-oxidation reaction of a propylene or an isobutylene in an acrylic acid or a methacrylic acid, and the process that manufactures acrylic ester further (meta) and to separate and refine an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester, various distillation actuation is used.

[0003] (Meta) although carrying out the polymerization of an acrylic acid or (meta) the acrylic ester easily with heat etc. is known widely — distillation — setting — the difference of extent — that — heating is required, and since the polymerization nature becomes very high in processing in the elevated-temperature condition, such as a distillation process, especially, the consideration to polymerization prevention must be made.

[0004] although a polymerization inhibitor is generally used in the case of distillation — the case of an acrylic acid (meta) — the liquid phase section — comparing — a column — the polymerization in the gaseous-phase sections, such as an outside of rear-face ***** of a wall and a plate, — dramatically — happening — *****. And if a polymerization happens in a distilling column, a polymer will be accumulated into a distilling column, distillation effectiveness and product recovery will fall, and continuation of operation of distillation actuation will be further made difficult.

[0005] Therefore, prevention of the trouble by the polymerization in the industrial manufacture process of an acrylic acid (meta) is a very important item on process actuation, and especially (meta) the thing for which an effective polymerization prevention technique is established in the distillation process which deals with an acrylic acid in the state of an elevated temperature is indispensable when operating this manufacture process to stability continuously.

[0006] Conventionally, as one of the polymerization prevention approaches of an acrylic acid (meta), adding a polymerization inhibitor is proposed for many years, and it is carried out. As a typical polymerization inhibitor, amines, such as phenols, such as hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, and t-butyl catechol, a diphenylamine, and thiodiphenylamine, a nitro compound, a nitroso compound, copper salt, iron salt, etc. are known. And use these polymerization inhibitors in an independent form, it uses in the form of such combination, or the approach by concomitant use with molecular oxygen content gas and these polymerization inhibitors etc. is proposed variously. However, in the state of elevated temperatures, such as a distillation process of an acrylic-acid (meta) manufacture process, since the effectiveness is small, it must add so much and the polymerization inhibitor proposed in this way should not be satisfied in industrial operation.

[0007] As an example of the polymerization inhibitor of a multicomponent system, the approach the method of using hydroquinone monomethyl ether-benzoquinone-oxygen as a polymerization inhibitor uses a diphenylamine-benzoquinone or hydroquinone monomethyl ether-oxygen as a polymerization inhibitor by JP,50-6450,B again is proposed by JP,50-6449,B, for example as a stabilization process in distillation of an acrylic acid, respectively.

[0008] Moreover, as an example of concomitant use of phenothiazin and other polymerization inhibitors, it is JP,2-17151,A and the phenothiazin-hydroquinone monomethyl ether system is proposed as a polymerization inhibitor of methacrylic acid methylester, respectively as a polymerization inhibitor at the time of a phenothiazin-paraben ZOKINON system carrying out the ester interchange of the methyl acrylate in JP,2-193944,A (meta).

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is hard to say that the polymerization prevention effectiveness in the distillation process with which the polymerization inhibitor mentioned above deals with an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester in the state of an elevated temperature is enough, and paraben ZOKINON has comparatively high vapor pressure, it is easy to mix in a product, and there are also all and a problem of making a product color. And in these polymerization inhibitors, in order to prevent the polymerization in the distillation process which deals with an acrylic acid at an elevated temperature (meta), a polymerization inhibitor must be added so much, and even when a polymerization inhibitor is added so much, long-term operation of distillation has the problem of being difficult. It is in the object of this invention offering the polymerization prevention approach that addition of a small amount of polymerization inhibitor also prevents generating of a polymer, and makes long-term continuous running possible in manufacture of an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester.

[0010]

[Means for Solving the Problem] the distillation process which deals with an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester in the state of an elevated temperature as a result of this invention persons' examining wholeheartedly the polymerization prevention approach which the polymerization prevention effectiveness is high and a polymerization inhibitor does not mix in a product to an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester — phenothiazin — although polymerization prevention of independent extent is possible, if the effectiveness is insufficient and it results in hydroquinone, at an elevated temperature, there is almost no polymerization prevention effectiveness. If independent, by [this] making the small phenothiazin and the hydroquinone of the polymerization prevention effectiveness coexist with molecular oxygen content gas, it found out that the polymerization prevention effectiveness which exceeds anticipation you to be Haruka was discovered, and this invention was completed.

[0011] namely, this invention — "1. (meta) — the acrylic acid characterized by sharing phenothiazin, hydroquinone, and molecular oxygen as a polymerization inhibitor in distillation of the system containing an acrylic acid or (meta) acrylic ester (meta), or (meta) the polymerization prevention approach of acrylic ester.

2. the polymerization prevention approach of claim 1 which shares molecular oxygen in the range of 0.01 – 5 capacity % to the acrylic acid (meta) which exists in a distillation system, or (meta) the total amount of steams of acrylic ester while using phenothiazin and hydroquinone in 0.0002 – 0.4% of the weight of the range with sum density to the acrylic acid (meta) which exists in a distillation system, or (meta) all the volume of acrylic ester. " — it is related.

Hereafter, this invention approach is explained concretely.

[0012] (Polymerization inhibitor) phenothiazin — an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester — receiving — 0.0001–0.2 (% of the weight) — desirable — 0.003–0.15 (% of the weight) — more — desirable — 0.005–0.1 (% of the weight), and hydroquinone — 0.0001–0.2 (% of the weight) — desirable — 0.003–0.15 (% of the weight) — 0.005–0.1 (% of the weight) addition is carried out more preferably. in addition, the quantitative ratio of phenothiazin and hydroquinone — usually — 1:100–100:1 — desirable — 1:10–10:1 — it is 1:5–5:1 (weight/weight) more preferably. Under the present circumstances, although polymerization prevention effectiveness sufficient [when said polymerization-inhibitor addition is below this range, the polymerization prevention effectiveness is not enough, and] when it is more than this range is acquired, it is not

economical. Although especially the addition approach of a polymerization inhibitor is not limited, it may be added in the form of the solution which could add the solid-state or fine particles of phenothiazin and hydroquinone directly, or dissolved in the suitable solvent, for example, moreover — as molecular oxygen content gas — air — most — cheap — the amount of supply — as oxygen — 0.01–5 (capacity %) — desirable — 0.05–3 (capacity %) — it is the range of 0.1–1.0 (capacity %) more preferably. Although molecular oxygen content gas is fed from the tower, bottom product, or reboiler of a distilling column, the supply approach is also devised for the purpose of improvement in the contact with sufficient effectiveness with monomer liquid, or homogeneity distribution in a distilling column.

[0013] (Distillation conditions) Generally, although distillation of an acrylic acid (meta) and (meta) acrylic ester is performed on condition that 50–150 degrees C and 100 – 500mmHg, according to this invention, also in processing in such the elevated-temperature condition, a polymerization can fully be prevented, and long-term continuous running becomes possible.

[0014]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention concretely below, this invention is not limited to these examples.

[0015] The solution which added the polymerization inhibitor to the acrylic acid refined example of comparison 1 was put into a thermocouple and the ampul of 30ml of content volume with the nozzle for bubbling, and bubbling was carried out for 15 minutes with 15 cc nitrogen for /. Then, it dipped into the oil bath which heated this ampul, with nitrogen bubbling carried out, the solution temperature in ampul was measured with the thermocouple, and it kept at 120 degrees C. Polymerization start time was made into the time amount to which solution temperature rose by 5 degrees C by the heat of polymerization. A result is shown in a table 1. The synergistic-effect characteristic was defined as follows as an index of the synergistic effect here.

$$\text{相乗効果指数} = \frac{(t_{pz+2} - t_N)}{(t_{pz} - t_N) + (t_2 - t_N)}$$

tpz : polymerization start time t2 of phenothiazin addition : Polymerization start-time tpz+2 of the component [2nd] addition: Polymerization start time tN of phenothiazin and the 2nd component addition : There will be the synergistic effect at the time of additive-free polymerization start time synergistic-effect characteristic >1. It is getting worse than the addition when the synergistic effect not being seen but using independently rather, even if it combines the inhibitor of the phenothiazin and others in nitrogen-gas-atmosphere mind (under the nonexistence of molecular oxygen). [result / of a table 1]

[0016]

[A table 1]

表 1 (比較例 1)

重合防止剤	添加量 (p p m)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	9	—
フェノチアジン	1 0	4 3	—
ハイドロキノン	1 0	1 5	—
ハイドロキノン モノメチルエーテル	1 0	1 7	—
パラベンゾキノン	1 0	1 7	—
ジブチルジチオ カルバミン酸銅	1 0	1 4 8	—
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 1 0	3 4	0. 6 3
フェノチアジン ハイドロキノン モノメチルエーテル	1 0 1 0	3 1	0. 5 2
フェノチアジン パラベンゾキノン	1 0 1 0	3 1	0. 5 2
フェノチアジン ジブチルジチオ カルバミン酸銅	1 0 1 0	1 2 5	0. 6 8

[0017] Although polymerization start time was measured like the example 1 of example 1 comparison, it carried out by air bubbling instead of nitrogen bubbling. A result is shown in a table 2. The effectiveness which excelled more than the addition when using the combination of phenothiazin and hydroquinone independently in an air ambient atmosphere (under existence of molecular oxygen) although the compound effectiveness of inhibitor was not seen by the combination of phenothiazin and other inhibitor other than hydroquinone like the result in nitrogen-gas-atmosphere mind (under the nonexistence of molecular oxygen) is shown from the result of a table 2.

[0018]

[A table 2]

表 2 (実施例 1)

重合防止剤	添加量 (ppm)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	38	—
フェノチアジン	10	230	—
ハイドロキノン	10	40	—
ハイドロキノン モノメチルエーテル	10	54	—
パラベンゾキノン	10	30	—
ジブチルジチオ カルバミン酸銅	10	52	—
フェノチアジン ハイドロキノン	10 10	323	1.47
フェノチアジン ハイドロキノン モノメチルエーテル	10 10	262	1.07
フェノチアジン パラベンゾキノン	10 10	158	0.69
フェノチアジン ジブチルジチオ カルバミン酸銅	10 10	216	0.58

[0019] Although polymerization start time was measured like the example 1 of example 2 comparison, it carried out by air bubbling instead of nitrogen bubbling. A result is shown in a table 3. Even if it made the addition of hydroquinone increase from the result of a table 3 from 10 ppm to 100 ppm in a hydroquinone independent case, the polymerization prohibition effectiveness hardly changed, but when phenothiazin and hydroquinone were made to live together, the outstanding polymerization prohibition effectiveness which exceeds anticipation with the increment in the addition of hydroquinone you to be Haruka was acquired.

[0020]

[A table 3]

表 3 (実施例 2)

重合防止剤	添加量 (p p m)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	3 8	—
ハイドロキノン	1 0	4 0	—
ハイドロキノン	3 0	4 1	—
ハイドロキノン	5 0	4 2	—
ハイドロキノン	1 0 0	4 0	—
フェノチアジン	1 0	2 3 0	—
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 1 0	3 2 3	1. 4 7
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 3 0	4 9 0	2. 3 2
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 5 0	5 4 0	2. 5 6
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 1 0 0	5 8 0 <	2. 7 9 <

[0021] Although polymerization start time was measured like example 3 example 1, a methacrylic acid and temperature were performed at 130 degrees C instead of the acrylic acid. The result was shown in a table 4. The polymerization prohibition effectiveness that the combination of phenothiazin and hydroquinone was further superior to the case of an acrylic acid was acquired.

[0022]

[A table 4]

表 4 (実施例 3)

重合防止剤	添加量 (p p m)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	8 6	—
ハイドロキノン	1 0	1 1 2	—
ハイドロキノン	3 0	1 2 9	—
フェノチアジン	1 0	2 1 3	—
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 1 0	4 1 8	2. 1 7
フェノチアジン ハイドロキノン	1 0 3 0	7 0 0 <	3. 6 1 <

[0023] Although polymerization start time was measured like example 4 example 1, acrylic-acid butylester and temperature were performed at 130 degrees C instead of the acrylic acid. The result was shown in a table 5. In the case of acrylic-acid butylester as well as an acrylic acid and a methacrylic acid, the big synergistic effect was acquired by the combination of phenothiazin and hydroquinone.

[0024]

[A table 5]

表 5 (実施例 4)

重合防止剤	添加量 (p p m)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	1 8	—
ハイドロキノン	3	5 0	—
ハイドロキノン	6	8 5	—
ハイドロキノン	9	1 1 0	—
フェノチアジン	3	1 5 2	—
フェノチアジン ハイドロキノン	3 3	3 4 0	1. 9 4
フェノチアジン ハイドロキノン	3 6	4 1 5	1. 9 8
フェノチアジン ハイドロキノン	3 9	4 7 5	2. 0 0

[0025]

[Effect of the Invention] In distillation of the system containing an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester, by sharing phenothiazin, hydroquinone, and molecular oxygen as a polymerization inhibitor, generating of the polymer in a distillation process can be prevented, and long-term continuous running becomes possible, and, according to the approach of this invention, product recovery improves.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53449

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 57/07		9356-4H		
51/50				
67/62				
69/54	Z	9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-197176	(71) 出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月9日	(72) 発明者	保坂 浩親 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	世木 徹 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山本 隆也

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステルの重合防止方法

(57) 【要約】

【目的】 (メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステルの製造に際し、装置内でのポリマーの発生を防止するのに優れた重合防止方法を提供する。

【構成】 (メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステルにフェノチアジン、ハイドロキノン及び分子状酸素を共用することを特徴とする(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステルの重合防止方法。

【効果】 (メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステルの製造に際し、装置内でのポリマーの発生を防止でき、長期の連続運転が可能になり、製品回収率の向上が達成された。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルを含む系の蒸留において、重合防止剤としてフェノチアジン、ハイドロキノン及び分子状酸素を共用することを特徴とする (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルの重合防止方法。

【請求項 2】 フェノチアジン及びハイドロキノンを蒸留系に存在する (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルの全液量に対して合計濃度で 0.0002 ~ 0.4 重量% の範囲で使用すると共に、分子状酸素を蒸留系に存在する (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルの全蒸気量に対して 0.01 ~ 5 容量% の範囲で共用する請求項 1 の重合防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、(メタ) アクリル酸 (ここで (メタ) アクリル酸とはアクリル酸及びメタクリル酸を意味する) 又は (メタ) アクリル酸エステルの重合防止方法に関する。更に詳しくは、本発明は、(メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルを含む系の蒸留において、重合防止剤としてフェノチアジン、ハイドロキノン及び分子状酸素を共用する (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルの重合防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレン又はイソブチレンの気相接触酸化反応によりアクリル酸又はメタクリル酸、更に (メタ) アクリル酸エステルを製造するプロセスにおいて (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルを分離、精製するために種々の蒸留操作が用いられる。

【0003】 (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルは、熱等により容易に重合することは広く知られているが、蒸留においては程度の差はあれ加熱が必要であり、特に蒸留工程などの高温状態での処理においてはその重合性が極めて高くなるので、重合防止に対する考慮がなされねばならない。

【0004】 蒸留の際には一般に重合防止剤が用いられるが、(メタ) アクリル酸の場合、液相部に比べて塔内壁、プレート裏面の溢液管の外側等の気相部における重合が非常に起り易い。そして、重合が蒸留塔内で起こると、重合体が蒸留塔内に蓄積し、蒸留効率や製品回収率が低下し、更には蒸留操作の運転継続を困難にする。

【0005】 従って、(メタ) アクリル酸の工業的製造プロセスにおける重合によるトラブルの防止は、プロセス操作上、非常に重要な項目であり、特に (メタ) アクリル酸を高温状態で取り扱う蒸留工程において有効な重合防止技術を確立することは、該製造プロセスを連続的にかつ安定に運転する上で必要不可欠である。

【0006】 従来、(メタ) アクリル酸の重合防止方法の一つとして、重合防止剤を添加することが、古くから

提案され実施されている。代表的な重合防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール等のフェノール類、ジフェニルアミン、チオジフェニルアミン等のアミン類、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、銅塩、鉄塩等が知られている。そして、これらの重合防止剤を単独の形で用いたり、これらの組み合わせの形で用いたり、或いは分子状酸素含有ガスとこれらの重合防止剤との併用による方法などがある提案されている。しかしながら、このように提案されている重合防止剤は (メタ) アクリル酸製造プロセスの蒸留工程などの高温状態では、その効果が小さいため、多量に添加しなければならず、工業的实施において満足すべきものではない。

【0007】 多成分系の重合防止剤の例としては、例えばアクリル酸の蒸留における安定化法として特公昭 50-6449 号公報では重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル-ベンゾキノン-酸素を用いる方法が、又、特公昭 50-6450 号公報では重合防止剤としてジフェニルアミン-ベンゾキノンあるいはハイドロキノンモノメチルエーテル-酸素を用いる方法がそれぞれ提案されている。

【0008】 また、フェノチアジンと他の重合防止剤の併用の例としては、特開平 2-17151 号公報で、メタクリル酸メチルエステルの重合防止剤としてフェノチアジン-パラベンゾキノン系が、特開平 2-19394 号公報では (メタ) アクリル酸メチルをエステル交換させる際の重合防止剤としてフェノチアジン-ハイドロキノンモノメチルエーテル系がそれぞれ提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述した重合防止剤は何れも (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルを高温状態で取り扱う蒸留工程での重合防止効果は充分とは言えず、またパラベンゾキノンと比較的蒸気圧が高く、製品に混入し易く、製品を着色させるという問題もある。そして、これらの重合防止剤では (メタ) アクリル酸を高温で取り扱う蒸留工程での重合を防止するためには、重合防止剤を多量に添加しなければならず、重合防止剤を多量に添加した場合でも蒸留の長期運転は難しいという問題がある。本発明の目的は (メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルの製造において、少量の重合防止剤の添加でもポリマーの発生を防止し、長期連続運転を可能にする重合防止方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、(メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルに対して重合防止効果が高く、重合防止剤が製品に混入しない重合防止方法について鋭意検討を行った結果、(メタ) アクリル酸又は (メタ) アクリル酸エステルを高温状態で取

り扱う蒸留工程では、フェノチアジン単独でもある程度の重合防止は可能であるが、その効果は不十分であり、ハイドロキノンに至っては、高温では殆ど重合防止効果がない。この単独では重合防止効果の小さいフェノチアジンとハイドロキノンを分子状酸素含有ガスと共存させることにより、予想を遙かに越える重合防止効果が発現することを見出し、本発明を完成した。

【0011】即ち、本発明は、

「1. (メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルを含む系の蒸留において、重合防止剤としてフェノチアジン、ハイドロキノン及び分子状酸素を共用することを特徴とする(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルの重合防止方法。

2. フェノチアジン及びハイドロキノンを蒸留系に存在する(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルの全液量に対して合計濃度で0.0002~0.4重量%の範囲で使用すると共に、分子状酸素を蒸留系に存在する(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルの全蒸気量に対して0.01~5容量%の範囲で共用する請求項1の重合防止方法。」に関する。

以下、本発明方法について具体的に説明する。

【0012】(重合防止剤)フェノチアジンは、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸エステルに対して0.0001~0.2(重量%)、好ましくは0.003~0.15(重量%)、より好ましくは0.005~0.1(重量%)、又、ハイドロキロンは0.001~0.2(重量%)、好ましくは0.003~0.15(重量%)、より好ましくは0.005~0.1

(重量%)添加される。なお、フェノチアジンとハイドロキノンとの量比は通常1:100~100:1、好ましくは1:10~10:1、より好ましくは1:5~5:1(重量/重量)である。この際、前記重合防止剤添加量がこの範囲以下の場合には重合防止効果が充分ではなく、また、この範囲以上である場合には充分な重合防止効果は得られるものの経済的ではない。重合防止剤の添加方法は、特に限定されないが、例えば、フェノチアジン及びハイドロキノンの固体または粉体を直接添加しても良いし、あるいは適当な溶媒に溶解した溶液の形で添加しても良い。また、分子状酸素含有ガスとしては、空気が最も安価であり、その供給量は酸素として0.01~5(容量%)、好ましくは0.05~3(容

量%)、より好ましくは0.1~1.0(容量%)の範囲である。分子状酸素含有ガスは、蒸留塔の塔部、ボトムまたはリボイラーから送入されるが、モノマー液との効率の良い接触または蒸留塔内での均一分散の向上を目的として供給方法も工夫される。

【0013】(蒸留条件)一般に、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルの蒸留は、50~150℃、100~500mmHgの条件で行われるが、本発明によれば、このような高温状態での処理においても十分に重合を防止することができ、長期の連続運転が可能になる。

【0014】

【実施例】以下実施例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0015】比較例1

精製したアクリル酸に重合防止剤を添加した溶液を熱電対及びバブリング用ノズル付きの内容積30mlのアンブルに入れ、15cc/分の窒素で15分間バブリングした。その後、窒素バブリングしたままこのアンブルを加熱した油浴中に浸し、アンブル中の液温を熱電対により測定し120℃に保った。重合開始時間は、重合熱により液温が5℃上昇した時間とした。結果を表1に示す。ここで相乗効果の指標として相乗効果指数を次のように定義した。

$$\text{相乗効果指数} = \frac{(t_{1+2} - t_1)}{(t_{11} - t_1) + (t_2 - t_1)}$$

t_{1+2} : フェノチアジン添加の重合開始時間

t_2 : 第2成分添加の重合開始時間

t_{1+2} : フェノチアジンと第2成分添加の重合開始時間

t_1 : 無添加の重合開始時間

相乗効果指数>1の時に、相乗効果があることになる。

表1の結果より、窒素雰囲気(分子状酸素の非存在下)では、フェノチアジンと他の禁止剤とを組み合わせても相乗効果は見られず、むしろ単独で用いた時の加算よりも悪くなっている。

【0016】

【表1】

5
表1 (比較例1)

6

重合防止剤	添加量 (ppm)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	9	—
フェノチアジン	10	43	—
ハイドロキノン	10	15	—
ハイドロキノン モノメチルエーテル	10	17	—
パラベンゾキノン	10	17	—
ジブチルジチオ カルバミン酸銅	10	148	—
フェノチアジン ハイドロキノン	10 10	34	0.63
フェノチアジン ハイドロキノン モノメチルエーテル	10 10	31	0.52
フェノチアジン パラベンゾキノン	10 10	31	0.52
フェノチアジン ジブチルジチオ カルバミン酸銅	10 10	125	0.68

【0017】実施例1

比較例1と同様に重合開始時間を測定したが、窒素バブリングの代わりに空気バブリングで行った。結果を表2に示す。表2の結果より、空気雰囲気（分子状酸素の存在下）では、フェノチアジンとハイドロキノン以外の他の禁止剤との組み合わせは、窒素雰囲気（分子状酸素の

30 非存在下）での結果と同様に禁止剤の複合効果は見られないが、フェノチアジンとハイドロキノンの組み合わせは、単独で用いた時の加算以上の優れた効果を示す。

【0018】

【表2】

7
表2 (実施例1)

重合防止剤	添加量 (ppm)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	38	—
フェノチアジン	10	230	—
ハイドロキノン	10	40	—
ハイドロキノン モノメチルエーテル	10	54	—
パラベンゾキノン	10	30	—
ジブチルジチオ カルバミン酸銅	10	52	—
フェノチアジン ハイドロキノン	10 10	323	1.47
フェノチアジン ハイドロキノン モノメチルエーテル	10 10	262	1.07
フェノチアジン パラベンゾキノン	10 10	158	0.69
フェノチアジン ジブチルジチオ カルバミン酸銅	10 10	216	0.58

【0019】実施例2

比較例1と同様に重合開始時間を測定したが、窒素バブリングの代わりに空気バブリングで行った。結果を表3に示す。表3の結果より、ハイドロキノン単独の場合ハイドロキノンの添加量を10ppmから100ppmまで増加させても重合禁止効果はほとんど変わらないが、

30 フェノチアジンとハイドロキノンを共存させた場合は、ハイドロキノンの添加量の増加に伴い予想を遙かに上回る優れた重合禁止効果が得られた。

【0020】

【表3】

9
表3 (実施例2)

重合防止剤	添加量 (ppm)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	38	—
ハイドロキノン	10	40	—
ハイドロキノン	30	41	—
ハイドロキノン	50	42	—
ハイドロキノン	100	40	—
フェノチアジン	10	230	—
フェノチアジン ハイドロキノン	10 10	323	1.47
フェノチアジン ハイドロキノン	10 30	490	2.32
フェノチアジン ハイドロキノン	10 50	540	2.56
フェノチアジン ハイドロキノン	10 100	580<	2.79<

【0021】実施例3

実施例1と同様に重合開始時間を測定したが、アクリル酸の代わりにメタクリル酸、温度を130℃で行った。結果を表4に示した。フェノチアジンとハイドロキノン

30 の組み合わせは、アクリル酸の場合よりも更に優れた重合禁止効果が得られた。

【0022】

【表4】

11
表 4 (実施例 3)

12

重合防止剤	添加量 (ppm)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	86	—
ハイドロキノン	10	112	—
ハイドロキノン	30	129	—
フェノチアジン	10	213	—
フェノチアジン ハイドロキノン	10 10	418	2.17
フェノチアジン ハイドロキノン	10 30	700<	3.61<

【0023】実施例 4

実施例 1 と同様に重合開始時間を測定したが、アクリル酸の代わりにアクリル酸ブチルエステル、温度を 130℃で行った。結果を表 5 に示した。アクリル酸ブチルエステルの場合でも、フェノチアジンとハイドロキノンの*

20* 組み合わせは、アクリル酸、メタクリル酸と同様に大きな相乗効果が得られた。

【0024】

【表 5】

重合防止剤	添加量 (ppm)	重合開始時間 (分)	相乗効果指数
無添加	—	18	—
ハイドロキノン	3	50	—
ハイドロキノン	6	85	—
ハイドロキノン	9	110	—
フェノチアジン	3	152	—
フェノチアジン ハイドロキノン	3 3	340	1.94
フェノチアジン ハイドロキノン	3 6	415	1.98
フェノチアジン ハイドロキノン	3 9	475	2.00

【0025】

【発明の効果】本発明の方法によれば、(メタ) アクリ

ル酸又は(メタ) アクリル酸エステルを含む系の蒸留において、重合防止剤としてフェノチアジン、ハイドロキ

(8)

特開平7-53449

13

ノン及び分子状酸素を共用することにより蒸留工程におけるポリマーの発生を防止でき、長期の連続運転が可能

14

となり、且つ製品回収率が向上する。